

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-213330

(43)公開日 平成9年(1997)8月15日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/58			H 0 1 M 4/58	
C 0 4 B 35/00			4/04	A
H 0 1 M 4/04			10/40	Z
10/40			C 0 4 B 35/00	H

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平8-14664	(71)出願人	000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22)出願日	平成8年(1996)1月30日	(72)発明者	吉川 明男 山口県下関市彦島迫町七丁目1番1号 三井東圧化学株式会社内
		(72)発明者	田中 隆夫 山口県下関市彦島迫町七丁目1番1号 三井東圧化学株式会社内
		(72)発明者	倉沢 辰博 山口県下関市彦島迫町七丁目1番1号 三井東圧化学株式会社内
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 非水電解液電池の電極活物質の製造方法

(57)【要約】

【課題】 充放電容量の優れた非水電解液電池の電極活物質を得る。

【解決手段】 リチウム化合物とニッケル化合物とN化合物(NはLi、Ni、O以外の元素)の混合物を焼成炉を用いて焼成し、一般式 $Li_x Ni_y N_z O_2$  ( $0.8 < x < 1.2$ ,  $0.8 < y + z < 1.2$ ,  $0 \leq z < 0.2$ )で示されるリチウム-ニッケル複合酸化物を得る方法において、該焼成炉内に炭酸ガス0.01容量%以下および水分露点-20℃以下のガスを供給し、ガス供給速度を少なくとも焼成炉内容積相当量の5倍量を1時間以内に供給する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム化合物とニッケル化合物とN化合物(NはLi、Ni、O以外の元素)の混合物を焼成炉を用いて焼成し、一般式 $Li_x Ni_y N_z O_2$  ( $0.8 < x < 1.2$ ,  $0.8 < y + z < 1.2$ ,  $0 \leq z < 0.2$ )で示されるリチウム-ニッケル複合酸化物を得る方法において、該焼成炉内に炭酸ガス0.01容量%以下および水分露点 $-20^{\circ}C$ 以下のガスを供給し、ガス供給速度を少なくとも焼成炉内容積相当量の5倍量を1時間以内に供給することを特徴とする非水電解液電池の電極活物質の製造方法。

【請求項2】 非水電解液電池の電極活物質を正極または負極に用いる請求項1記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、二次電池の非水電解液電池の電極活物質に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、携帯電話、ラップトップ型パソコン、カメラ一体型VTR等のポータブル機器の需要が増加している。これらの機器には、小型軽量の二次電池が不可欠である。現在、二次電池としては、主にNi-Cd電池やNi水素電池が使われているが、これらの電池は小型軽量化の限界にきている。

【0003】その一方で、負極に金属リチウムやリチウムを吸蔵・脱離できる物質を用いる非水電解液二次電池の開発が進められている。この電池は、これまでの小型二次電池に比べて、高電圧が得られるうえエネルギー密度が高いという特徴があり、これまでの電池よりも小型軽量の二次電池をつくることができる。

【0004】この電池の電極には一般に、 $LiCoO_2$ が用いられているが、Coは価格が高く、埋蔵量が少ないなどの問題があるため、 $LiCoO_2$ に比べて安価でしかも高充放電容量が得られる $LiNiO_2$ 等のリチウム-ニッケル複合酸化物が新規電極活物質として注目され研究が進められている。

【0005】リチウム-ニッケル複合酸化物はJ. Am. Chem. Soc. 76, 1499, (1954)、USP4, 302, 518号等により公知であり、一般にリチウム化合物とニッケル化合物とを混合し、酸素雰囲気にて $500 \sim 900^{\circ}C$ で焼成することにより得られる。

【0006】また、最近では $LiNiO_2$ のNiの一部を他の元素に置換した $LiNi_{1-t}N_tO_2$  (NはLi、Ni、O以外の元素、 $0 < t \leq 0.5$ )の電池性能が優れていることが明らかになっている。例えば、特開平6-215800号公報の実施例においては、NとしてAl、Ga、B、Sc、Fe、Cr、Mn、Ti等を用いており、この電極活物質を用いた電池の充放電エネルギーや保存特性が優れていることが記述されている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 $LiNiO_2$ は価格、充放電容量の面で優れた材料であるが、 $LiCoO_2$ に比べて焼成において分解生成ガス及び焼成炉内に供給するガスなどによる焼成雰囲気の影響を受け、初期放電容量の低下、更には、充放電を繰り返すと放電容量が著しく低下するという問題がある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために鋭意検討した結果、リチウム化合物とニッケル化合物とN化合物(NはLi、Ni、O以外の元素)の混合物を焼成炉を用いて焼成するに際し、特定のガスを特定量供給することにより、充放電容量の優れた非水電解液電池の電極活物質の製造方法を見出した。

【0009】即ち、本発明はリチウム化合物とニッケル化合物とN化合物(NはLi、Ni、O以外の元素)の混合物を焼成炉を用いて焼成し、一般式 $Li_x Ni_y N_z O_2$  ( $0.8 < x < 1.2$ ,  $0.8 < y + z < 1.2$ ,  $0 \leq z < 0.2$ )で示されるリチウム-ニッケル複合酸化物を得る方法において、該焼成炉内に炭酸ガス0.01容量%以下および水分露点を $-20^{\circ}C$ 以下のガスを供給し、ガス供給速度を少なくとも焼成炉内容積相当量の5倍量を1時間以内に供給することを特徴とする非水電解液電池の電極活物質の製造方法に関する。

## 【0010】

【発明の実施の形態】更に、本発明を詳細に説明する。本発明により得られるリチウム-ニッケル複合酸化物としては、例えば $LiNiO_2$ 、 $LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ 、 $LiNi_{0.9}Al_{0.1}O_2$ 、 $LiNi_{0.9}Mn_{0.1}O_2$ 等が挙げられる。これらの形状としては如何なる形状でも構わないが、特に球形に近いものが好ましい。

【0011】一般式 $Li_x Ni_y N_z O_2$  (NはLi、Ni、O以外の元素、 $0.8 < x < 1.2$ ,  $0.8 < y + z < 1.2$ ,  $0 \leq z < 0.2$ )で示されるリチウム-ニッケル複合酸化物の合成において、出発原料、焼成温度などは公知の合成法に従えば良く、例えば、出発原料としてはリチウム化合物として硝酸リチウム、水酸化リチウム-水和物など、ニッケル化合物としては水酸化ニッケル、硝酸ニッケルなどが挙げられる。

【0012】また、焼成温度としては $500^{\circ}C \sim 900^{\circ}C$ で焼成すれば良い。焼成雰囲気については焼成炉を用いて焼成するに際し、分解生成ガスを除去するためにコンプレッサー、ブロアー等の機器を用いてガスを焼成炉内に供給する方法あるいは、ガスボンベ、液化ガスタンク等からガスを焼成炉内に供給する方法を用いる。ガスを供給するに際し、供給ガス中の炭酸ガスが0.01容量%以下および水分露点 $-20^{\circ}C$ 以下のものを用いる必要がある。供給ガス中の炭酸ガスが0.01容量%および水分露点 $-20^{\circ}C$ がこれらの値を超えると、初期放電

容量が低く且つ、充放電によるサイクル劣化が大きくなる。

【0013】もしこれらの条件を超える場合には、これを満足する必要がある。供給ガス中の炭酸ガスが0.01容量%を超える場合は、炭酸ガスを除かなければならない。その方法としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム等のアルカリ水溶液中に通気する方法、あるいは液体窒素等で冷却する方法が可能である。また、供給ガス中の水分露点が $-20^{\circ}\text{C}$ を超える場合は、五酸化りん、シリカゲル、合成ゼオライト及び天然ゼオライト等に通気する方法、あるいは液体窒素等で冷却する方法が可能である。炭酸ガスおよび水分の除去する順序としては、水分混入を避けるため、炭酸ガス除去を先に行う方が好ましいが供給ガス中の炭酸ガス、水分露点が所定範囲内に維持できれば特に限定はしない。

【0014】更には、焼成炉内に供給するガス供給速度としては、少なくとも焼成炉内容積相当量の5倍量を1時間以内に供給することが必要である。ガス供給量は多い方が好ましいが、焼成炉内温度を保持できる範囲で適宜選択される。焼成炉内に供給するガスの炭酸ガス及び水分以外の組成としては、酸素、空気、窒素等が挙げられるが分解ガスの除去が可能であれば特に限定はしない。

【0015】このように、供給ガス中の炭酸ガス0.01容量%以下および水分露点が $-20^{\circ}\text{C}$ 以下に除去したガスを供給し、焼成炉内容積相当量の5倍量を1時間以内に供給したとき、充放電容量の優れた非水電解液電池の電極活物質（以下、電極活物質と称す）が得られるのは、電極活物質合成に際し、炭酸リチウム、水酸化リチウム等の不純物の生成が抑止できることによると思われる。

【0016】本発明の方法により得られた電極活物質を用いて電池を作製する際には、電池内部に水分が入ると水との分解反応等が起きて安全上の問題が生じるため、乾燥した雰囲気で行うことが好ましい。

【0017】本発明の方法により得られた電極活物質を用いて組み立てた電池は、従来品に比べ、初期放電容量が高く且つ、充放電によるサイクル劣化が少ない。また、本発明の非水電解液電池の電極活物質を正極または負極のいずれに用いても構わない。

【0018】

【実施例】以下、本発明の実施例を挙げて更に詳細に説明する。

実施例1

硝酸リチウム138.8gと水酸化ニッケル185.4g（リチウムとニッケルの原子比 $\text{Li}/\text{Ni}$ （モル比） $=1.0$ ）を秤量した後、ボールミルでよく粉碎・混合し、 $120^{\circ}\text{C}$ で12時間乾燥した。この乾燥した混合物を内容積15Lの箱型焼成炉に仕込み、コンプレッサーによる圧縮空気を60重量%水酸化ナトリウム水溶液お

よび合成ゼオライトに通気して、炭酸ガス及び水分を除去したガスを、焼成炉内に $1.5\text{L}/\text{min}$ で供給しながら $750^{\circ}\text{C}$ で5時間焼成した後、窒素雰囲気にてボールミルで1時間粉碎し、平均粒径7ミクロンのリチウム－ニッケル複合酸化物を得た。

【0019】供給ガス中の炭酸ガス濃度を球状シリカゲルを充填した直径3mm、長さ2mのカラムを装着した水素炎イオン化検出型ガスクロマトグラフィにて測定し、0.007容量%の結果を得た。また、供給ガス中の水分露点をドライアイス－エタノール冷却による鏡面露点計にて測定し、 $-21^{\circ}\text{C}$ の結果を得た。

【0020】得られた電極活物質の安定性を調べるため、以下の方法で処理及び電池性能試験を行った。まず、電極活物質、導電材であるアセチレンブラック、結着材であるポリフッ化エチレンを所定重量比で混練し、ペレット状に成型して電極とした。負極には金属リチウムを用い、電解液は六フッ化リン酸リチウムを $1\text{mol}/\text{L}$ 溶解したプロピレンカーボネート／ジエチルカーボネート混合液を用いてボタン型電池を組み立てた。この電池の性能を調べるために、 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流で $4.2-3.0\text{V}$ の電圧範囲で充放電させて初期放電容量及び50サイクル後の放電容量を測定した。結果を表1に示す。

【0021】実施例2

焼成炉内に供給するガスの量を $5.0\text{L}/\text{min}$ に変更した以外は、実施例1と同様に行った。得られた電極活物質の安定性を調べるため、実施例1と同様の処理、電池性能試験を行った。結果を表1に示す。

【0022】実施例3

焼成炉内に供給する空気中の炭酸ガス及び水分除去を液体窒素冷却に変更した以外は実施例1と同様に行った。実施例1と同様に供給ガス中の炭酸ガス、水分を測定したところ、炭酸ガスの検出下限界である0.0001容量%以下、水分露点の検出下限界である $-72^{\circ}\text{C}$ 以下であり、ともに検出されなかった。得られた電極活物質の安定性を調べるため実施例1と同様の処理、電池性能試験を行った。結果を表1に示す。

【0023】実施例4

焼成炉内に供給するガスを純度99.5容量%の酸素に変更した他は実施例1と同様に行った。実施例1と同様に供給ガス中の炭酸ガス、水分を測定したところ、炭酸ガス、水分ともに検出下限界以下であり検出されなかった。得られた電極活物質の安定性を調べるため、実施例1と同様の処理、電池性能試験を行った。結果を表1に示す。

【0024】比較例1

焼成炉内に供給する空気を水酸化ナトリウム水溶液及び合成ゼオライトに通気しない他は実施例1と同様に行った。実施例1と同様に供給ガス中の炭酸ガス、水分を測定したところ、炭酸ガス0.031容量%、水分露点1

8℃であった。得られた電極活物質の安定性を調べるため、実施例1と同様の処理、電池性能試験を行った。結果を表1に示す。

【0025】比較例2

焼成炉内に供給する酸素ガス量を1L/minに変更した他は実施例3と同様に行った。得られた電極活物質の安定性を調べるため、実施例1と同様の処理、電池性能試験を行った。結果を表1に示す。

【0026】

【表1】

	初期放電容量 (mAh/g)	充放電 50サイクル後の 放電容量 (mAh/g)
実施例1	173	144
実施例2	172	148
実施例3	173	147
実施例4	177	151
比較例1	160	134
比較例2	144	96

【0027】

【発明の効果】本発明の非水電解液電池の電極活物質は、リチウム化合物とニッケル化合物とN化合物の混合物を焼成炉を用いて焼成するに際し、焼成炉内に特定のガスを特定量、供給速度を制御しながら供給するという簡単な方法で、従来のリチウム-ニッケル複合酸化物に比べ、電池の初期放電容量及び50サイクル後の放電容量を飛躍的に増大させることができた。

フロントページの続き

(72)発明者 橋本 隆

山口県下関市彦島迫町七丁目1番1号 三  
井東圧化学株式会社内